



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 45 726.3

Anmeldetag: 01. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Kratzfest-
Schichtsystems

IPC: B 05 D, B 32 B, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Hül'.

A small, stylized logo or stamp, possibly a seal or mark.

Verfahren zur Herstellung eines Kratzfest-Schichtsystems

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems enthaltend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine Deckschicht (D) sowie nach dem Verfahren hergestellte Schichtsysteme.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses ist es möglich durch gezielte Hydrolyse und Kondensation von Alkoxiden, vorwiegend des Siliciums, Aluminiums, Titans und Zirkons anorganisch-organische Hybridmaterialien herzustellen.

Durch diesen Prozess wird ein anorganisches Netzwerk aufgebaut. Über entsprechend derivatisierte Kieselsäureester können zusätzlich organische Gruppen eingebaut werden, die einerseits zur Funktionalisierung, andererseits zur Ausbildung definierter organischer Polymersysteme genutzt werden können. Dieses Werkstoffsystem bietet aufgrund der Vielzahl der Kombinationsmöglichkeiten sowohl der organischen als auch der anorganischen Komponenten sowie aufgrund der starken Beeinflussbarkeit der Produkteigenschaften durch den Herstellungsprozeß eine sehr große Variationsbreite. Damit können insbesondere Beschichtungssysteme erhalten und auf unterschiedlichste Anforderungsprofile zugeschnitten werden.

Im Vergleich zu reinen anorganischen Materialien sind die erhaltenen Schichten immer noch relativ weich. Dies ist dadurch begründet, daß die anorganischen Anteile im System zwar stark vernetzend wirken, aber auf Grund ihrer sehr geringen Größe die mechanischen Eigenschaften wie z. B. Härte und Abriebbeständigkeit nicht zum Tragen kommen. Durch sogenannte gefüllte Polymere können die günstigen mechanischen Eigenschaften der anorganischen Anteile voll ausgenutzt werden, da hierbei Partikelgrößen von mehreren Mikrometern vorliegen. Allerdings geht dabei die Transparenz der Materialien verloren, und Anwendungen im Bereich der Optik sind nicht mehr möglich. Die Verwendung von kleinen Teilchen in Nanometer Größe aus SiO₂ (z. B. Aerosile[®]), Kieselöl, Al₂O₃, Böhmit, Zirkondioxid, Titandioxid etc. zur

Herstellung transparenter Schichten mit erhöhter Abriebfestigkeit ist zwar möglich, bei den einsetzbaren geringen Konzentrationen sind die erreichbaren Abriebfestigkeiten jedoch ähnlich denen der oben genannten Systeme. Die Obergrenze der Füllstoffmenge wird durch die hohe Oberflächenreaktivität der kleinen Teilchen bestimmt, die Agglomerationen bzw. nicht tolerierbare Viskositäts erhöhungen zur Folge hat.

Aus der DE 199 52 040 A1 sind Substrate mit einem abriebsfesten Diffusionssperrschichtsystem bekannt, wobei das Diffusionssperrschichtsystem eine harte Grundschicht auf Basis von hydrolysierbaren Epoxysilanen und eine darüber angeordnete Deckschicht umfaßt. Die Deckschicht wird durch Auftragen eines Beschichtungssols aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Glycidyoxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) und Härten desselben bei einer Temperatur $< 110^{\circ}\text{C}$ erhalten. Das Beschichtungssol wird hergestellt, indem TEOS mit Ethanol als Lösungsmittel in HCl-saurer wässriger Lösung vorhydrolysiert und kondensiert wird. In das so vorhydrolysierte TEOS wird anschließend GPTS eingerührt und das Sol 5 Stunden bei 50°C gerührt. Nachteilig an dem in dieser Druckschrift beschriebenen Beschichtungssol ist dessen geringe Lagerstabilität (Topfzeit), in Folge deren das Beschichtungssol innerhalb weniger Tage nach seiner Herstellung weiterverarbeitet werden muss. Nachteilig an den in dieser Druckschrift beschriebenen Diffusionssperrschichtsystemen ist ferner, dass diese für den Einsatz in der Automobilverglasung unbefriedigende Ergebnisse nach dem Taber-Verschleißtest aufweisen. Nachteilig aus herstellungsökonomischer Sicht ist schließlich, dass die Haftung zwischen Grund- und Deckschicht nur dann gewährleistet ist, wenn die Deckschicht unmittelbar, d.h. innerhalb von wenigen Stunden, nach der Aushärtung der Grundschicht aufgetragen und ausgehärtet werden muss. Die Möglichkeit der Entkoppelung der Deckschicht-Überbeschichtung und der Grundschicht-Applikation besteht nicht. Die mit der Grundschicht beschichteten Substrate müssen vielmehr sofort weiterverarbeitet werden und nicht, wie aus prozessökonomischen häufig wünschenswert wäre, zunächst zwischengelagert und erst bei Bedarf mit der Deckschicht versehen werden.

Aus der US 4 842 941 ist ein Plasmabeschichtungsverfahren bekannt, in dem ein Siloxanlack auf ein Substrat aufgebracht, das so beschichtete Substrat in eine Vakuumkammer eingeführt und die Oberfläche des beschichteten Substrats im Vakuum mit Sauerstoffplasma aktiviert wird. Nach der Aktivierung erfolgt eine trockenchemische oder physikalische Überbeschichtung mit einem Silan im Hochvakuum nach dem CVD (Chemical Vapour Deposition) oder PECVD-Verfahren (Physical Enhanced Chemical Vapour Deposition). Hierdurch wird eine Hochkratzfestschicht auf dem Substrat ausgebildet. Nachteilig an dem beschriebenen trockenchemischen bzw. physikalischen Überbeschichtungsverfahren sind die hohen Investitionen, die für eine Plasmabeschichtungsanlage erforderlich sind sowie die aufwendigen technischen Maßnahmen zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums. Das beschriebene Plasmabeschichtungsverfahren eignet sich ferner nur bedingt zur Beschichtung von großflächigen dreidimensionalen Körpern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Kratzfest-Schichtsystems umfassend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine hochkratzfeste Deckschicht (D) bereit zu stellen, welches optimale Haftungseigenschaften zwischen Kratzfest- (K) und Deckschicht (D) gewährleistet und sich auch zur gleichmäßigen Beschichtung von dreidimensionalen Substraten (S), insbesondere von Automobilscheiben, eignet. Das Verfahren soll ferner eine Entkoppelung der Herstellung von Kratzfestschicht (K) und Deckschicht (D) ermöglichen und gewährleisten, dass eine einmal hergestellte Kratzfestschicht (K) auch nach einigen Wochen oder Monaten Lagerzeit noch problemlos und einwandfrei mit der Deckschicht (K) beschichtet werden kann. Das Verfahren soll ferner eine Beschichtung mit noch weiter verbesserter Kratzfestigkeit, Haftung, Lackviskosität und Elastizität bereitstellen, die im Vergleich zu den Zusammensetzungen des Stands der Technik eine geringere Neigung zur Gelierung und Trübung aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems, enthaltend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine Deckschicht (D), gelöst durch

- (a) Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf ein Substrat (S), wobei das Beschichtungsmittel ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans umfasst und zumindest teilweises Aushärten desselben unter Ausbildung einer Kratzfestschicht (K);
- (b) Oberflächenbehandeln der Kratzfestschicht (K) durch Beflammen, Coronabehandlung und/oder Plasmaaktivierung und anschließendes
- (c) Aufbringen eines lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmittels auf Basis eines Silans auf die oberflächenbehandelte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).

Überraschend wurde gefunden, dass durch die Oberflächenbehandlung in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine erheblich verbesserte Abriebbeständigkeit (Taber-Werte) des Kratzfest-Schichtsystems erzielt wird. Überraschend war ferner, dass durch die in Schritt (b) vorgesehene Oberflächenbehandlung auf einfache Weise eine Entkoppelung der Applikation der Deckschicht (D) von der Applikation der Kratzfestschicht (K) möglich ist, was wesentliche prozessökonomische Vorteile bei der Herstellung der Schichtsysteme mit sich bringt. So können die Schichtsysteme nach der Applikation der Kratzfestschicht (K) zunächst zwischengelagert und erst anschließend zu einem beliebigen Zeitpunkt zunächst gemäß Schritt (b) oberflächenbehandelt und dann mit der Deckschicht (D) überbeschichtet werden. Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren ist ferner einfach und kostengünstig durchführbar.

Eine der Besonderheiten des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass vor dem Auftragen der Deckschicht (D) eine Oberflächenbehandlung der zumindest teilweise ausgehärteten Kratzfestschicht (K) durch Beflammen, Coronabehandlung und/oder Plasmaaktivierung durchgeführt wird..

Derartige Oberflächenbehandlungsverfahren sind allgemein aus der Lacktechnologie bekannt und werden beispielsweise beim Lackieren, Bedrucken und Verkleben von Oberflächen, insbesondere von Kunststoffoberflächen, mit Druckfarben, Klebstoffen etc. eingesetzt. Durch die Oberflächenbehandlung wird die Oberflächencharakteristik des Materials verändert und dessen Benetzbarkeit erhöht, ohne die Materialeigenschaften zu verändern.

Es hat sich nun gezeigt, dass sich derartige Oberflächenbehandlungssysteme überaus vorteilhaft bei der Überbeschichtung von Siloxan-Kratzfestschichten (K) mit hochkratzfesten, diffusionssperrenden Siloxan-Deckschichten (D) einsetzen lassen.

Durch die Oberflächenbehandlung wird die Adhäsionsenergie der Kratzfestschicht (K) erhöht. Besonders gute Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn die Adhäsionsenergie der Kratzfestschicht durch die Oberflächenbehandlung auf Werte $>70 \text{ mJ/m}^2$, insbesondere $> 80 \text{ mJ/m}^2$, gebracht wird.

Vorteilhaft ist ferner, wenn die Oberflächenbehandlung nach dem vollständigen Aushärten der Kratzfestschicht (K) durchgeführt wird.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächenbehandlung in Schritt (b) durch Beflammen durchgeführt.

Bei der Beflammung wirkt der oxidierende Teil einer offenen Flamme auf die Oberfläche der Siloxan-Kratzfestschicht (K) ein. Es genügt häufig eine Einwirkungsdauer von ca. 0,2 s. abhängig von Form und Masse des zu aktivierenden Formteils. Dabei verhindert eine ungenügende Wärmemenge eine ausreichende Oberflächenaktivierung, während eine zu lange Einwirkungsdauer den Kunststoff verformen oder gar schmelzen kann. Das Beflammen wird im wesentlichen durch drei Parameter beeinflusst: Flammeneinstellung (Gas/Luft-Verhältnis), Dauer der Flammeneinwirkung und Abstand der Flamme vom Kunststoff (Flammenzone). Die Geometrie der Flamme wird durch den Typ des Brenners bestimmt.

Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Beflammung in einer Durchlaufbeflammungsanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, insbesondere 2 bis 10 m/min, durchgeführt wird.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung wird die Oberflächenbehandlung in Schritt (b) durch Corona-Behandlung durchgeführt.

Bei konventionellen (direkten) Corona-Systemen wird das zu behandelnde Teil direkt in den Entladungsspalt einer Corona-Entladung eingeführt. Bei der Folienbehandlung wird der Spalt von der Behandlungswalze, welche die Bahn führt, und einer Behandlungselektrode gebildet, die sich etwa 1,5 bis 2,0 mm über der Walze befindet. Bei größeren Elektrodenabständen muss zum Zünden der Entladung eine erhöhte elektrische Spannung aufgebracht werden, so dass der Energieinhalt der Einzelentladung steigt und sich zunehmend heiße Lichtbogenentladungen ausbilden.

Für eine schonende Folienbehandlung müssen diese Lichtbögen jedoch unbedingt vermieden werden.

Typische Leistungsdichten dieser konventionellen Elektroden liegen bei 1 W/mm für einen einzelnen Elektrodenstab.

Bei den indirekten Corona-Systemen findet die elektrische Entladung vor dem Werkstück statt. Ein Luftstrom lenkt die Entladungsfunken auf das zu behandelnde Werkstück aus, so daß nur eine indirekte Berührung mit der Entladung stattfindet. Ein Prinzip der indirekten Corona-Behandlung besteht darin, die Entladung zwischen zwei metallischen Stift-Elektroden brennen zu lassen. Die zur Ausbildung einer Korona-Entladung notwendige Strombegrenzung wird auf elektronischem Wege vorgenommen. Die Entladungsfunken werden mit Luft ausgelenkt. Hierbei werden Behandlungsabstände erreicht, die im Bereich von 5 - 20 mm liegen. Aufgrund dieser großen Entladungsweite ist es unbedingt notwendig, durch konstruktive Maßnahmen den Energieinhalt der Einzelentladungen zu minimieren.

Durch hohe Betriebsfrequenzen von etwa 50 KHz und optimierter Entladungsgeometrie und Luftführung kann die Entladungsstärke auf 100 W reduziert werden. z.B. Corona-Gun CKG Fa. Tigris. Hierbei werden Einzelelektroden mit ca. 20 mm Arbeitsbreite verwendet.

Durch Kombination vieler Elektroden werden auch komplizierte Geometrien behandelt. Die Anordnung kann an 3-dimensionale Teile angepasst werden.

Die Vorbehandlung findet mit kalten Corona-Entladungen statt, so dass die Oberflächen thermisch empfindlicher Kunststoffe optisch nicht verändert werden. Streifen und Wolken treten nicht auf.

Für die Vorbehandlung von dreidimensionalen Produkten stehen verschiedene Coronatechniken zur Verfügung wie Niederfrequenz (NF) Systeme, Hochfrequenz (HF) Systeme und Spot-Generatoren, die je nach Produkt zum Einsatz kommen können.

Spot-Generatoren erzeugen eine Hochspannungsentladung, die mit Hilfe von Luft auf das Substrat gepresst wird, ohne eine Gegenelektrode zu verwenden. Ein Spot Generator kann leicht in existierende Produktionslinien eingebaut werden, ist einfach zu bedienen und ist mit Timer- und Alarmfunktion ausgestattet. Die Vorbehandlungsbreite beträgt 45-65 mm, mit der eine Vielfalt von Produkten vorbehandelt werden kann. Der Spot Generator kann auch mit zwei oder mehr Entladeköpfen geliefert werden.

Bei der Hochfrequenzcorona wird eine Hochspannungsentladung mit einer Frequenz von 20 - 30 kHz erzeugt, die zwischen zwei Elektroden in Luft ein Coronafeld bildet. Diese Corona aktiviert die Oberfläche und erzeugt so eine höhere Haftung und Benetzbarkeit. Coronaaktivierung von Platten und einfachen 3D-Geometrien ist in hohen Geschwindigkeiten möglich.

Zur Vorbehandlung von komplex geformten Teilen eignet sich ein Coronatunnel (z.B. Fa. Tantec), mit der in der Produktionslinie die gesamte Oberfläche eines Körpers vorbehandelt werden kann. Durch die besondere Konstruktion der Elektroden wird eine absolut homogene Oberflächenenergie erreicht. Dabei können auch senkrechte Seitenwände und 90°-Winkel behandelt werden. Der Coronatunnel wird produktspezifisch konstruiert und kann auch in bestehende Anlagen integriert werden. Er ermöglicht beispielsweise eine berührungslose Vorbehandlung der kompletten Oberseite von Teilen bis 100 mm Höhe und 2000 mm Breite.

Vorzugsweise wird die Coronabehandlung in einer Coronadurchlaufanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, insbesondere 2 bis 10 m/min und/oder einer Leistung von 500 bis 4000 W, insbesondere 1500 bis 3500 W, durchgeführt.

Gemäß einer dritten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Oberflächenbehandlung in Schritt (b) durch Plasmaaktivierung. Vorzugsweise wird die Plasmabehandlung in einer Kammer bei einem Druck von 1 bis 10^{-2} mbar, insbesondere 10^{-1} bis 10^{-2} mbar und einer Leistung von 200 bis 4000 W, insbesondere 1500 bis 3500 W mit einem Niederfrequenz-Generator und insbesondere Luft als Prozessgas durchgeführt (z. B. BPA 2000 Standard System der Fa. Balzers).

Herstellung der Kratzfestschicht (K)

Die Herstellung der Kratzfestschicht (K) erfolgt in Schritt (a) durch Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf ein Substrat (S), wobei das Beschichtungsmittel ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans umfasst, und zumindest teilweises Aushärten desselben. Die Herstellung derartiger Kratzfestschichten (K) auf einem Substrat (S) ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Die Auswahl der Substratmaterialien (S) zur Beschichtung ist nicht beschränkt. Vorzugsweise eignen sich die Zusammensetzungen zum Beschichten von Holz, Textilien, Papier, Steinwaren, Metallen, Glas, Keramik und Kunststoffen und dabei besonders zur Beschichtung von Thermoplasten, wie sie in Becker/Braun, Kunststoffaschenbuch, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992 beschrieben sind. Ganz besonders eignen sich die Zusammensetzungen zur Beschichtung von transparenten Thermoplasten und vorzugsweise von Polycarbonaten. Insbesondere Brillengläser, optische Linsen, Automobilscheiben und Platten können mit den erfindungsgemäß erhaltenen Zusammensetzungen beschichtet werden.

Die Kratzfestschicht (K) wird vorzugsweise in einer Dicke von 0,5 bis 30 µm ausgebildet. Zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) kann ferner eine Primer-schicht (P) ausgebildet werden.

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) kommen beliebige, nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate auf Silanbasis in Betracht. Besonders geeignete Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) sind insbesondere

- (1) Methylsilansysteme,
- (2) kieselol-modifizierte Methylsilan-Systeme,
- (3) kieselol-modifizierte Silylacrylat-Systeme,
- (4) mit anderen nanoteilchen-modifizierten Silylacrylat-Systemen (insbesondere Böhmit),
- (5) cyclische Organosiloxan-Systeme und
- (6) nanoteilchen-modifizierte Epoxysilan-Systeme.

Die vorgenannten Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) werden im folgenden näher beschrieben:

- (1) **Methylsilansysteme**

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können beispielsweise bekannte Polykondensate auf Basis von Methylsilan eingesetzt werden. Bevorzugt werden Polykondensate auf Basis von Methyltrialkoxysilanen eingesetzt. Die Beschichtung des Substrats (S) kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass eine Mischung aus mindestens einem Methyltrialkoxysilan, einem wasserhaltigen organischen Lösungsmittel und einer Säure aufgebracht, das Lösungsmittel verdampft und das Silan unter Bildung eines hoch vernetzten Polysiloxans unter Einfluss von Wärme ausgehärtet wird. Die Lösung des Methyltrialkoxysilans besteht vorzugsweise zu 60 bis 80 Gew.% aus dem Silan. Besonders geeignet sind Methyltrialkoxysilane, die rasch hydrolysieren, was insbesondere der Fall ist, wenn die Alkoxygruppe nicht mehr als vier Kohlenstoffatome enthält. Als Katalysatoren für die Kondensationsreaktion der durch Hydrolyse der Alkoxygruppen des Methyltrialkoxysilans entstandenen Silanolgruppen sind insbesondere starke anorganische Säuren wie Schwefelsäure und Perchlorsäure geeignet. Die Konzentration des sauren Katalysators beträgt vorzugsweise etwa 0,15 Gew.%, bezogen auf das Silan. Als anorganische Lösungsmittel für das aus Methyltrialkoxysilan, Wasser und Säure bestehende System sind Alkohole wie Methanol, Ethanol und Isopropanol oder Ätheralkohole wie Ethylglykol besonders geeignet. Vorzugsweise enthält die Mischung 0,5 bis 1 Mol Wasser pro Mol Silan. Die Herstellung, Auftragung und Aushärtung derartiger Beschichtungsmittel sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in den Druckschriften DE-OS 2136001, DE-OS 2113734 und US 3 707 397 beschrieben, auf welche ausdrücklich Bezug genommen wird.

(2) Kieselol-modifizierte Methylsilan-Systeme

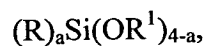
Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von Methylsilan und Kieselol eingesetzt werden. Besonders geeignete Beschichtungsmittel dieser Art sind nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Polykondensate aus im Wesentlichen 10 bis 70 Gew.-% Kieselol und 30 bis 90 Gew.-% eines teilweise kondensierten Organoalkoxysilans in einem wässrig/organischen Lösungsmittelgemisch. Besonders geeignete Beschichtungsmittel sind die in der

Druckschrift US 5 503 935 beschriebenen hitzehärtbaren, grundierungsfreien Silicon-Hartüberzugs-Zusammensetzungen, welche, bezogen auf das Gewicht:

- (A) 100 Teile Harzfeststoffe in Form einer Silicon-Dispersion in wässrig/organischen Lösungsmittel mit 10 bis 50 Gew.% Feststoffen und bestehend im wesentlichen aus 10 bis 70 Gew.% kolloidalem Siliciumdioxid und 30 bis 90 Gew.% eines Teilkondensates eines Organoalkoxysilans und
- (B) 1 bis 15 Teile eines Adhäsions-Förderers, ausgewählt aus
 - (i) einem acrylierten Polyurethan-Adhäsionsförderer mit einem \overline{M}_n von 400 bis 1.500 und ausgewählt aus einem acrylierten Polyurethan und einem methacrylierten Polyurethan und
 - (ii) einem Acrylpolymer mit reaktionsfähigen oder interaktiven Stellen und einem \overline{M}_n von mindestens 1.000.

umfassen.

Organoalkoxysilane, die bei der Herstellung der Dispersion der hitzehärtbaren, grundierungsfreien Silicon-Hartüberzugs-Zusammensetzungen in wässrig/organischem Lösungsmittel eingesetzt werden können, fallen vorzugsweise unter die Formel

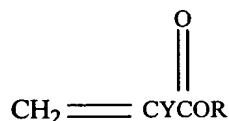


worin R ein einwertiger C₁₋₆-Kohlenwasserstoffrest, insbesondere ein C₁₋₄-Alkylrest, R¹ ein R- oder ein Wasserstoffrest und a eine ganze Zahl von 0 bis einschließlich 2 ist. Vorzugsweise ist das Organoalkoxysilan der vorgenannten Formel Methyltrimethoxysilan, Methyltrihydroxysilan oder eine Mischung davon, die ein Teilkondensat bilden kann.

Die Herstellung, Eigenschaften und Aushärtung derartiger hitzehärtbaren, grundierungsfreien Silicon-Hartüberzugs-Zusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US 5 503 935 ausführlich beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von Methylsilanen und Kieselsol mit einem in einem Wasser/Alkohol-Gemisch dispergierten Feststoffanteil von 10 bis 50 Gew.% eingesetzt werden. Die in dem Gemisch dispergierten Feststoffe umfassen Kieselsol, insbesondere in einer Menge von 10 bis 70 Gew.%, und ein von Organotrialkoxysilanen abgeleitetes Teilkondensat, vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 90 Gew.%, wobei das Teilkondensat vorzugsweise die Formel $R'Si(OR)_3$ aufweist, worin R' ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkylresten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, und R ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Alkylresten mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Arylresten mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen. Die Beschichtungszusammensetzung weist vorzugsweise einen alkalischen pH-Wert, insbesondere einen pH-Wert von 7,1 bis etwa 7,8 auf, was durch eine Base erreicht wird, die bei der Aushärtungstemperatur des Beschichtungsmittels flüchtig ist. Die Herstellung, Eigenschaften und Aushärtung derartiger Beschichtungsmittel sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US 4 624 870 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die zuvor genannten und in der Druckschrift US 4 624 870 beschriebenen Beschichtungsmittel werden meist in Kombination mit einem geeigneten Primer eingesetzt, wobei der Primer eine Zwischenschicht zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) bildet. Geeignete Primerzusammensetzungen sind beispielsweise Polyacrylat-Primer. Geeignete Polyacrylat-Primer sind solche auf Basis von Polyacrylsäure, Polyacrylestern und Copolymeren von Monomeren mit der allgemeinen Formel



worin Y für H, Methyl oder Ethyl steht und R eine C₁₋₁₂-Alkylgruppe bedeutet. Das Polyacrylatharz kann thermoplastisch oder thermosetting sein und ist vorzugsweise in einem Lösungsmittel gelöst. Als Acrylatharzlösung kann beispielsweise eine Lösung aus Polymethylmethacrylat (PMMA) in einem Lösungsmittelgemisch aus einem schnell verdampfenden Lösungsmittel wie Propylenglycolmethylether und einem langsamer verdampfenden Lösungsmittel wie Diacetonalkohol eingesetzt werden. Besonders geeignete Acrylat-Primer-Lösungen sind thermoplastische Primer-Zusammensetzungen enthaltend

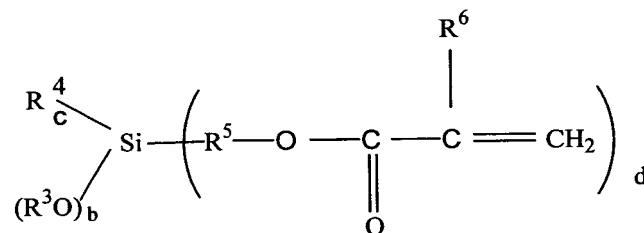
- (A) Polyacrylharz und
- (B) 90 bis 99 Gewichtsteile eines organischen Lösungsmittelgemischs, enthaltend
 - (i) 5 bis 25 Gew.% eines starken Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von 150 bis 200°C unter Normalbedingungen, in dem (A) frei löslich ist und
 - (ii) 75 bis 95 Gew.% eines schwächeren Lösungsmittels mit einem Siedepunkt von 90 bis 150°C bei Normalbedingungen, worin (A) löslich ist.

Die Herstellung, Eigenschaften und Trocknung der letztgenannten thermoplastischen Primer-Zusammensetzungen sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise in der Druckschrift US 5 041 313 ausführlich beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Wie eingangs bereits erwähnt, wird die Primer-Schicht zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) angeordnet und dient der Haftvermittlung zwischen beiden Schichten.

Weitere Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) auf Basis von Methylsilan und Kieselsol sind beispielsweise in den Druckschriften EP 0 570 165 A2, US 4 278 804, US 4 495 360, US 4 624 870, US 4 419 405, US 4 374 674 und US 4 525 426 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

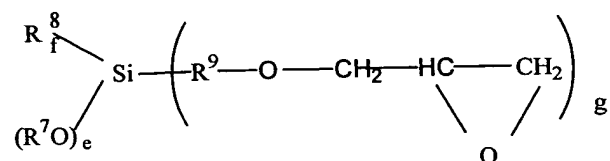
(3) Kieselsol-modifizierte Silylacrylat-Systeme,

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von Silylacrylat eingesetzt werden. Neben Silylacrylat enthalten diese Beschichtungsmittel vorzugsweise kolloidale Kieselerde (Kieselsol). Als Silylacrylate kommen insbesondere acryloxy-funktionelle Silane der allgemeinen Formel



in welcher R^3 und R^4 gleiche oder verschiedenartige einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, R^5 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen ist, R^6 Wasserstoff oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet, der Index b eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3, der Index c eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2, und der Index d eine ganze Zahl mit einem Wert von $(4-b-c)$ ist, oder

glycidoxo-funktionelle Silane der allgemeinen Formel



worin R^7 und R^8 die gleichen oder verschiedenartige einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, R^9 einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeutet, der Index e eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 3, der Index f eine ganze Zahl mit einem Wert von 0 bis 2, und der Index g eine ganze Zahl mit einem Wert von (4-e-f) ist, und Mischungen davon, in Betracht. Die Herstellung und Eigenschaften dieser acryloxy-funktionellen Silane und glycidoxi-funktionellen Silane sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE 31 26 662 A1 beschrieben, auf welche hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Besonders geeignete acryloxy-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Acryloxypropyltrimethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltrimethoxysilan, 2-Acryloxyethyltrimethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Acryloxypropyltriethoxysilan, 2-Methacryloxyethyltriethoxysilan und 2-Acryloxyethyltriethoxysilan. Besonders geeignete glycidoxi-funktionelle Silane sind beispielsweise 3-Glycidoxipropyltrimethoxysilan, 2-Glycidoxi-ethyltrimethoxysilan, 3-Glycidoxipropyltriäthoxysilan und 2-Glycidoxiethyltri-ethoxysilan. Diese Verbindungen sind ebenfalls in der DE 31 26 662 A1 beschrieben. Als weiteren Bestandteil können diese Beschichtungsmittel weitere Acrylatverbindungen, insbesondere Hydroxyacrylate enthalten. Einsetzbare weitere Acrylatverbindungen sind beispielsweise 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxyäthyl-methacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylacrylat, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylmethacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Tetrahydrofurfuryl-methacrylat und 1,6-Hexandioldiacrylat. Besonders bevorzugte Beschichtungsmittel dieser Art sind solche, die 100 Gewichtsteile kolloidale Kieselerde, 5 bis 500 Gewichtsteile Silylacrylat und 10 bis 500 Gewichtsteile weiteres Acrylat enthalten. In Verbindung mit einer katalytischen

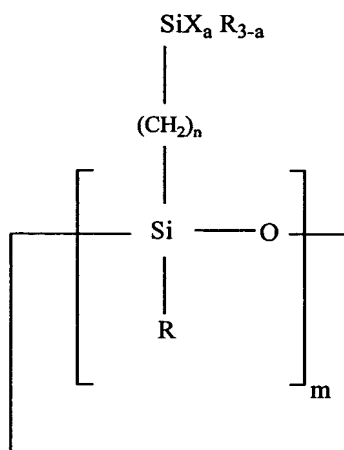
Menge eines Photoinitiators können derartige Beschichtungsmittel nach dem Auftragen auf ein Substrat (S) durch UV-Strahlung unter Ausbildung einer Kratzfestschicht (K), wie in der DE 31 26 662 A1 beschrieben, ausgehärtet werden. Die Beschichtungsmittel können ferner übliche Additive enthalten. Besonders geeignet sind ferner die in der US 5 990 188 beschriebenen, durch Bestrahlung härtbaren Kratzfestbeschichtungen, die neben den vorgenannten Bestandteilen noch einen UV-Absorber wie Triazin oder Dibenzylresorcinol-Derivate enthalten. Weitere Beschichtungsmittel auf Basis von Silylacrylaten und Kieselsol sind in den Druckschriften US 5 468 789, US 5 466 491, US 5 318 850, US 5 242 719 und US 4 455 205 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

(4) Mit anderen nanoteilchen-modifizierten Silylacrylat-Systemen

Als Beschichtungsmittel können ferner Polykondensate auf Basis von Silylacrylaten eingesetzt werden, die als weiteren Bestandteil nanoskalige $\text{AlO}(\text{OH})$ -Teilchen, insbesondere nanoskalige Böhmit-Teilchen, enthalten. Derartige Beschichtungsmittel sind beispielsweise in den Druckschriften WO 98/51747 A1, WO 00/14149 A1, DE 197 46 885, US 5 716 697 und WO 98/04604 A1 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Durch Zusatz von Photoinitiatoren können diese Beschichtungsmittel nach dem Auftragen auf ein Substrat (S) durch UV-Strahlen unter Ausbildung einer Kratzfestschicht (K) gehärtet werden.

(5) Cyclische Organosiloxan-Systeme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) können ferner Polykondensate auf Basis von multifunktionellen cyclischen Organosiloxanen eingesetzt werden. Als derartige multifunktionelle, cyclische Organosiloxane kommen insbesondere solche der folgenden Formel



mit $m = 3$ bis 6 , vorzugsweise 3 bis 4 , $n = 2$ bis 10 , vorzugsweise 2 bis 5 , besonders bevorzugt 2 , $R = C_1$ bis C_8 -Alkyl und/oder C_6 bis C_{14} -Aryl, vorzugsweise C_1 bis C_2 -Alkyl in Betracht, wobei n und R innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein können und wobei die weiteren Reste die folgende Bedeutung haben:

- (A) für $X = \text{Halogen}$, d. h. Cl , Br , I und F , bevorzugt Cl mit $a = 1$ bis 3 oder $X = \text{OR}'$, OH mit $a = 1$ bis 2 , mit $R' = C_1$ bis C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_2 -Alkyl, oder
- (B) für $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]$ mit $a = 1$ bis 3 , wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,

$p = 0$ bis 10 , vorzugsweise $p = 0$ und

$Y = \text{Halogen}$, OR' , OH , bevorzugt Cl , OR' , OH mit $R' = C_1$ bis C_8 -Alkyl, bevorzugt C_1 bis C_2 -Alkyl, oder

- (C) $X = (\text{OSiR}_2)_p[(\text{CH}_2)_n\text{SiR}_{3-a}[(\text{CH}_2)_n\text{SiY}_a\text{R}_{3-a}]_a]$ mit $a = 1$ bis 3 , wobei a innerhalb des Moleküls gleich oder ungleich, bevorzugt gleich, sein kann,

$p = 0$ bis 10 , vorzugsweise $p = 0$ und

Y = Halogen, OR', OH, bevorzugt Cl, OR', OH mit R' = C₁ bis C₈-Alkyl, bevorzugt C₁ bis C₂-Alkyl, eingesetzt werden.

Besonders geeignet sind Verbindungen mit n = 2, m = 4, R = Methyl und X = OH, OR' mit R' = Methyl, Ethyl und a = 1. Die Herstellung und Eigenschaften derartiger multifunktionaler cyclischer Organosiloxane sowie deren Einsatz in Kratzfestbeschichtungsmitteln sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der Druckschrift DE 196 03 241 C1 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Weitere Beschichtungsmittel auf Basis von cyclischen Organosiloxanen sind beispielsweise in den Druckschriften WO 98/52992, DE 197 11 650, WO 98/25274 und WO 98/38251 beschrieben, auf deren Inhalt hier ebenfalls ausdrücklich Bezug genommen wird.

(6) Nanoteilchen-modifizierten Epoxysilan-Systeme

Als Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) sind ferner Polykondensate auf Basis von hydrolysierbaren Silanen mit Epoxidgruppen geeignet. Bevorzugte Kratzfestschichten (K) sind solche, die erhältlich sind durch Aushärten eines Beschichtungsmittels enthaltend ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls einen Härtungskatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium. Die Herstellung und Eigenschaften von derartigen Kratzfestschichten (K) sind beispielsweise in der DE 43 38 361 A1 beschrieben.

Bevorzugte Beschichtungsmittel für Kratzfestschichten auf der Basis von Epoxy-lilanen und Nanoteilchen sind solche, die

- eine Siliciumverbindung (A) mit mindestens einem hydrolytisch nicht abspaltbaren, direkt an Si gebundenen Rest aufweist, der eine Epoxidgruppe enthält,

- teilchenförmige Materialien (B),
- eine hydrolysierbare Verbindung (C) von Si, Ti, Zr, B, Sn oder V und vorzugsweise zusätzlich
- eine hydrolysierbare Verbindung (D) von Ti, Zr oder Al,

enthalten.

Derartige Beschichtungsmittel ergeben hochkratzfeste Beschichtungen, die besonders gut am Material haften.

Im folgenden werden die Verbindungen (A) bis (D) näher erläutert. Die Verbindungen (A) bis (D) können nicht nur in der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K), sondern auch als zusätzliche Komponente(n) in der Zusammensetzung für die Deckschicht (D) enthalten sein.

Siliciumverbindung (A)

Bei der Siliciumverbindung (A) handelt es sich um eine Siliciumverbindung, die über 2 oder 3, vorzugsweise 3, hydrolysierbare Reste und einen oder 2, vorzugsweise einen, nicht-hydrolysierbaren Rest verfügt. Der einzige bzw. mindestens einer der beiden nicht-hydrolysierbaren Reste verfügt über eine Epoxidgruppe.

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-butoxy, sec-Butoxy und tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

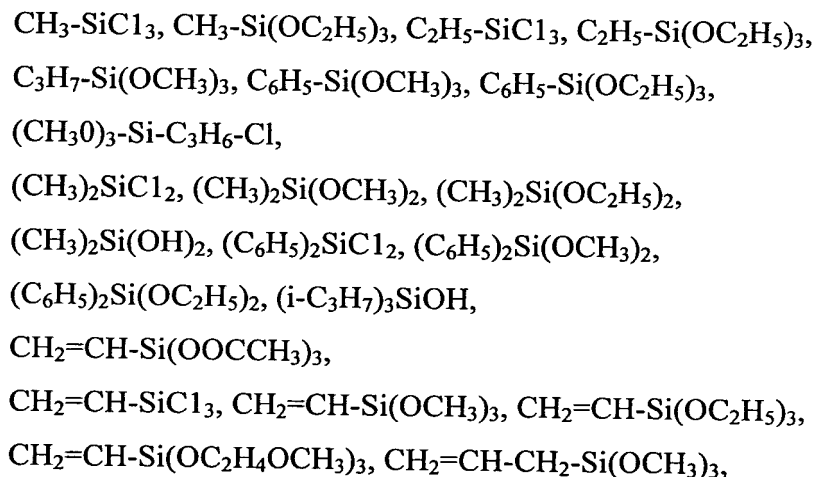
C₁ und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

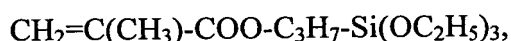
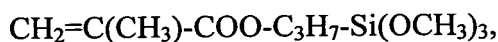
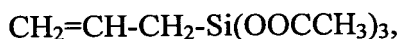
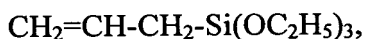
Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste sind Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl (wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, i-Butyl, sec-Butyl und tert-Butyl),

Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkynyl (insbesondere C₂₋₄-Alkynyl wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und

Aryl, insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten, wie z.B. Halogen und Alkoxy, aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropyl-reste können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Neben den als Beispiele für die in der Deckschicht-Zusammensetzung enthaltenen Verbindungen der Formel I können folgende bevorzugte Beispiele für Verbindung (C) genannt werden:





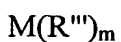
Besonders bevorzugt werden Verbindungen vom Typ SiR_4 eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy.

Wie ersichtlich, können diese Verbindungen (C) (insbesondere die Siliciumverbindungen) auch über nicht-hydrolysierbare Reste verfügen, die eine C-C-Doppel- oder Dreifach-Bindung aufweisen. Werden derartige Verbindungen zusammen mit (oder sogar anstelle) den Siliciumverbindungen (A) eingesetzt, können in die Zusammensetzung zusätzlich auch (vorzugsweise Epoxy- oder Hydroxylgruppen-haltige) Monomere wie z. B. Meth(acrylate) einverleibt werden (selbstverständlich können diese Monomeren auch über zwei oder mehr funktionelle Gruppen desselben Typs verfügen wie z. B. Poly(meth)acrylate von organischen Polyolen; ebenso ist die Verwendung von organischen Polyepoxiden möglich). Bei der thermischen oder photochemisch induzierten Härtung der entsprechenden Zusammensetzung findet dann zusätzlich zum Aufbau der organisch modifizierten anorganischen Matrix eine Polymerisation der organischen Spezies statt, wodurch die Vernetzungsdichte und somit auch die Härte der entsprechenden Überzüge und Formkörper zunimmt.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (C) vorzugsweise in einer Menge von 0,2 bis 1,2 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

Hydrolysierbare Verbindung (D)

Die hydrolysierbare Verbindung (D) ist eine Verbindung von Ti, Zr oder Al der folgenden allgemeinen Formel



worin M für Ti, Zr oder Al steht und die Reste R''' gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen und n 4 (M = Ti, Zr) oder 3 (M = Al) ist.

Beispiele für die hydrolysierbaren Gruppen sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₆-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert-Butoxy, n-Pentyloxy, n-Hexyloxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl), oder eine C₁₋₆-Alkoxy-C₂₋₃-alkylgruppe, d. h. eine von C₁₋₆-Alkylethylenglykol oder -propylenglykol abgeleitete Gruppe, wobei Alkoxy dieselbe Bedeutung hat wie vorstehend erwähnt.

Besonders bevorzugt ist M Aluminium und R''' Ethanolat, sec-Butanolat, n-Propanolat oder n-Butoxyethanolat.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (D) vorzugsweise in einer Menge von 0,23 bis 0,68 Mol, bezogen auf 1 Mol Siliciumverbindung (A), eingesetzt.

Zur Erzielung eines hydrophileren Charakters des Kratzfestschicht-Beschichtungsmittels kann zusätzlich eine Lewis-Base (E) als Katalysator verwendet werden.

Ferner kann zusätzlich eine hydrolysierbare Siliciumverbindung (F) mit mindestens einem nicht-hydrolysierbaren Rest eingesetzt werden, der 5 bis 30 direkt an Kohlenstoffatome gebundene Fluoratome aufweist, wobei diese Kohlenstoffatome durch mindestens 2 Atome von Si getrennt sind. Die Verwendung eines derartigen fluorierten Silans führt dazu, daß dem entsprechenden Überzug zusätzlich hydrophobe und schmutzabweisende Eigenschaften verliehen werden.

Die Herstellung der Zusammensetzungen für die Kratzfestschicht (K) kann durch das nachstehend näher beschriebene Verfahren erfolgen, bei dem ein Sol des Materials (B) mit einem pH im Bereich von 2,0 bis 6,5, bevorzugt 2,5 bis 4,0, mit einem Gemisch der anderen Komponenten umgesetzt wird.

Noch weiter bevorzugt werden sie durch ein ebenfalls nachstehend definiertes Verfahren hergestellt, in dem das wie vorstehend definierte Sol in zwei Teilportionen zum Gemisch aus (A) und (C) gegeben wird, wobei bevorzugt bestimmte Temperaturen eingehalten werden, und wobei die Zugabe von (D) zwischen den beiden Portionen von (B) erfolgt, ebenfalls bevorzugt bei einer bestimmten Temperatur.

Die hydrolysierbare Siliciumverbindung (A) kann gegebenenfalls gemeinsam mit der Verbindung (C) unter Verwendung eines sauren Katalysators (bevorzugt bei Raumtemperatur) in wässriger Lösung vorhydrolysiert werden, wobei vorzugsweise etwa 1/2 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbare Gruppe eingesetzt wird. Als Katalysator für die Vorhydrolyse wird bevorzugt Salzsäure eingesetzt.

Die teilchenförmigen Materialien (B) werden bevorzugt in Wasser suspendiert und der pH auf 2,0 bis 6,5, bevorzugt auf 2,5 bis 4,0 eingestellt. Bevorzugt wird zum Ansäuern

Salzsäure verwendet. Wenn als teilchenförmiges Material (B) Böhmit verwendet wird,

bildet sich unter diesen Bedingungen ein klares Sol.

Die Verbindung (C) wird mit der Verbindung (A) gemischt. Anschließend wird die erste Teilportion des wie vorstehend beschrieben suspendierten teilchenförmigen Materials (B) zugegeben. Die Menge wird bevorzugt so gewählt, daß das darin enthaltene Wasser zur halbstöchiometrischen Hydrolyse der Verbindungen (A) und (C) ausreicht. Sie beträgt 10 bis 70 Gew.-% der Gesamtmenge, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%.

Die Reaktion verläuft leicht exotherm. Nach Abklingen der ersten exothermen Reaktion wird die Temperatur durch Temperieren auf ca. 28 bis 35°C, bevorzugt ca. 30 bis 32°C eingestellt, bis die Reaktion anspringt und eine Innentemperatur erreicht wird, die höher ist als 25°C, bevorzugt höher als 30°C und noch bevorzugter höher als 35°C. Nach Beendigung der Zugabe der ersten Portion des Materials (B) hält man die Temperatur noch während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt 1,5 bis 2,5 Stunden und kühlt anschließend auf ca. 0°C ab. Das restliche Material (B) wird bevorzugt bei einer Temperatur von 0°C langsam zugegeben. Danach wird die Verbindung (D) sowie gegebenenfalls die Lewis-Base (E) ebenfalls bevorzugt nach der Zugabe der ersten Teilportion des Materials (B) bei ca. 0°C langsam zugegeben. Anschließend wird die Temperatur vor Zugabe der zweiten Portion des Materials (B) während 0,5 bis 3 Stunden, bevorzugt während 1,5 bis 2,5 Stunden bei ca. 0°C gehalten. Danach wird das restliche Material (B) bei einer Temperatur von ca. 0°C langsam zugegeben. Die zugetropfte Lösung wird dabei bevorzugt unmittelbar vor der Zugabe in den Reaktor auf ca. 10°C vorgekühlt.

Nach der langsamen Zugabe der zweiten Teilportion der Verbindung (B) bei ca. 0°C wird bevorzugt die Kühlung entfernt, so daß das Aufwärmen des Reaktionsgemisches auf eine Temperatur von mehr als 15°C (bis Raumtemperatur) langsam ohne zusätzliche Temperierung erfolgt.

Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können gegebenenfalls inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt

es sich bei diesen Lösungsmitteln um die für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen Lösungsmittel.

Die Kratzfestschicht-Zusammensetzungen können die für die Deckschicht-Zusammensetzung beschriebenen üblichen Additive enthalten.

Das Auftragen und Härten der Kratzfestschicht-Zusammensetzung erfolgt nach Antrocknung vorzugsweise thermisch bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 180°C und insbesondere 110 bis 130°C. Die Aushärtzeit sollte unter diesen Bedingungen weniger als 120, bevorzugt weniger 90, insbesondere weniger als 60 Minuten betragen.

Die Schichtdicke der gehärteten Kratzfestschicht (K) sollte 0,5 bis 30 µm, bevorzugt 1 bis 20 µm und insbesondere 2 bis 10 µm betragen.

Herstellung der Deckschicht (D)

Die hochkratzfeste Deckschicht (D) wird durch Aufbringen eines lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmittels auf Basis eines Silans auf die oberflächenbehandelte Kratzfestschicht (K) und Aushärten derselben hergestellt.

Bei den Beschichtungsmitteln für die Deckschicht (D) kann es sich beispielsweise um die in der DE 199 52 040 A1 bekannten Beschichtungssole aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Glycidylxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) handeln. Das Beschichtungssol wird hergestellt, indem TEOS mit Ethanol als Lösungsmittel in HCl-saurer wäßriger Lösung vorhydrolysiert und kondensiert wird. In das so vorhydrolysierte TEOS wird anschließend GPTS eingerührt und das Sol einige Zeit lang unter Erwärmen gerührt.

Im erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren einsetzbare Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) sind ferner solche, die dadurch erhältlich sind, dass

- (a) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, allein oder gemeinsam mit

- (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyl oxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercapto-Gruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist,

in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', hydrolysiert wird.

Die Verbindungen der Formeln I und II können in beliebigen Mengen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel I, eingesetzt.

Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Gegenwart von Säuren, insbesondere wässriger Salzsäure, durchgeführt. Besonders geeignet ist ein pH-Wert des Reaktionsgemisches

von 2,0 bis 5,0.

Die Hydrolysereaktion verläuft leicht exotherm und wird vorzugsweise durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt. Nach erfolgter Hydrolyse wird das Reaktionsprodukt vorzugsweise auf Raumtemperatur abgekühlt und einige Zeit, insbesondere 1 bis 3 Stunden, bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Beschichtungszusammensetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, insbesondere bei einer Temperatur von etwa 4°C , aufbewahrt.

Alle Temperaturangaben schließen eine Abweichung von $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ein. Unter Raumtemperatur wird eine Temperatur von 20 bis 23°C verstanden.

Das Deckschicht-Beschichtungssol wird hergestellt aus 100 Teilen einer Verbindung der Formel I und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus und einer Verbindung der Formel II und/oder eines Hydrolyseproduktes daraus, wobei die Menge der Verbindung II, bezogen auf die 100 Teile der Verbindung I, weniger als 100 Teile, vorzugsweise weniger als 70 Teile, insbesondere weniger als 50 Teile beträgt, oder auch vollständig entfällt. Die applikationsfertige Deckschicht-Beschichtungs-zusammensetzung besitzt vorzugsweise einen Feststoffgehalt von 0,2 bis 10 %, insbesondere von 0,5 bis 5 %.

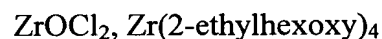
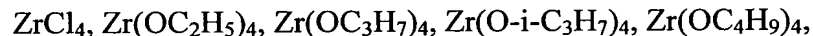
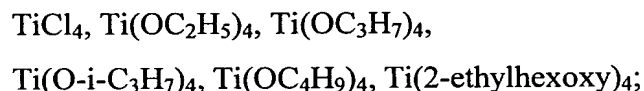
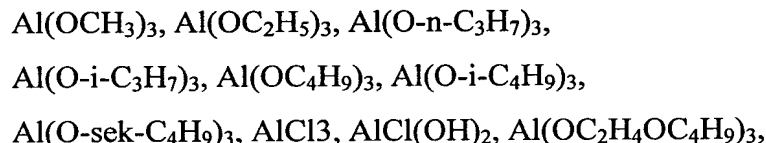
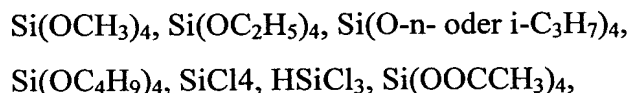
Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel I um eine Verbindung



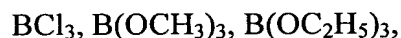
worin M für a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Ce^{+4} oder b) Al^{+3} , B^{+3} , VO^{+3} , In^{+3} oder c) Zn^{+2} steht, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m im Fall von vierwertiger Elemente M [Fall a)] 4, im Fall dreiwertiger Elemente oder Verbindungen M [Fall b)] 3, und im Fall zweiwertiger Elemente [Fall c)] 2 ist. Bevorzugte Elemente für M sind Si^{+4} , Ti^{+4} , Ce^{+4} und Al^{+3} , besonders bevorzugt ist Si^{+4} .

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C₁₋₄-Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy), Aryloxy (insbesondere C₆₋₁₀-Aryloxy, z. B. Phenoxy), Acyloxy (insbesondere C₁₋₄-Acyloxy wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Reste sind Alkoxygruppen, insbesondere Methoxy und Ethoxy.

Konkrete Beispiele für Verbindungen der Formel I, die eingesetzt werden können, sind im folgenden angegeben, wobei diese jedoch keine Beschränkung der einsetzbaren Verbindungen der Formel I darstellen sollen.



sowie Zr-Verbindungen, die komplexierende Reste aufweisen wie z. B. β -Diketon- und Methacryl-Reste,



SnCl_4 , $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$,

$\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$,

VOCl_3 , $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$,

$\text{Ce}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ce}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ce}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ce}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ce}(\text{2-ethylhexoxy})_4$,

$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_4$, CeF_4 , CeCl_4 , CeAc_4 ,

$\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $\text{In}[\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{O-})\text{CH}_3]_3$,

InBr_3 , $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{In}$, InCl_3 , InF_3 ,

$[(\text{CH}_3\text{I}_2)\text{CHO}]_3\text{In}$, InI_3 , $\text{m}(\text{NO}_3)_3$, $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, In_2S_3 ,

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, $[\text{CH}_3\text{COCH} = \text{C}(\text{O-})\text{CH}_3]_2\text{Zn}$,

ZnBr_2 , $\text{ZnCO}_3 \cdot 2 \text{Zn}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 ,

Zinkcitrat, ZnF_2 , ZnI_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Besonders bevorzugt werden Verbindungen SiR_4 eingesetzt, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und für eine hydrolysierbare Gruppe stehen, bevorzugt für eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, sec-Butoxy oder tert.-Butoxy.

Ganz besonders bevorzugt ist Tetraethoxysilan (TEOS).

Vorzugsweise handelt es sich bei der Verbindung der Formel II um eine Verbindung



II

worin die Reste R und R' gleich oder verschieden sind (vorzugsweise identisch), R' für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C_{1-4} Alkoxy und insbesondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R für eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine

Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyl oxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe stehen.

a kann die Werte 1 bis 3 und

b ebenfalls die Werte 1 bis 3

annehmen, wobei die Summe $a + b$ gleich vier ist.

Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:

Trialkoxysilane, Triacyloxysilane und Triphenoxysilane solche wie Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Methyltrimethoxyethoxysilan, Methyltriacetoxysilan, Methyltributoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Vinyltrimethoxyethoxysilan, Phenyltrimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan, Phenyltriacetoxysilan, γ -Chlorpropyltrimethoxysilan, γ -Chlorpropyltriethoxysilan, γ -Chlorpropyltriacetoxysilan, 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, γ -Aminopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan, γ -Mercaptopropyltriethoxysilan, N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilan, β -Cyanoethyltriethoxysilan, Methyltriphenoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlormethyltriethoxysilan, Glycidoxymethyltrimethoxysilan, Glycidoxymethyltriethoxysilan, α -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, α -Glycidoxyethyltriethoxysilan, β -Glycidoxyethyltrimethoxysilan, β -Glycidoxyethyltriethoxysilan, α -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, α -Glycidoxypropyltriethoxysilan, β -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, β -Glycidoxypropyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltripropoxysilan, γ -Glycidoxypropyltributoxysilan, γ -Glycidoxypropyltrimethoxyethoxysilan, γ -Glycidoxypropyltriphenoxysilan,

α -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, α -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 β -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, β -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 γ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, γ -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
 δ -Glycidoxybutyltrimethoxysilan, δ -Glycidoxybutyltriethoxysilan,
(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltrimethoxysilan,
(3,4-Epoxy cyclohexyl)methyltriethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltriethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltripropoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyltributoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl dimethoxyethoxysilan,
 β -(3,4-Epoxy cyclohexyl)ethyl triphenoxysilan,
 γ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltrimethoxysilan,
 γ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)propyltriethoxysilan,
 δ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)butyltrimethoxysilan,
 δ -(3,4-Epoxy cyclohexyl)butyltriethoxysilan und Hydrolyseprodukte daraus und
Dialkoxysilane und Diacyloxysilane wie z. B. Dimethyldimethoxysilan, Phenyl-
methyldimethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Phenylmethyldiethoxysilan,
 γ -Chlorpropylmethyldimethoxysilan, γ -Chlorpropylmethyldiethoxysilan, Dimethyl-
diacetoxysilan, γ -Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Methacryloxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Mercaptopropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Mercaptopropylmethyldiethoxysilan, γ -Aminopropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Aminopropylmethyldiethoxysilan, Methylvinyl dimethoxysilan, Methylvinyl dieth-
oxysilan, Glycidoxymethylmethyldimethoxysilan, Glycidoxymethylmethyldiethoxy-
silan, α -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 α -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoxyethylmethyldimethoxysilan,
 β -Glycidoxyethylmethyldiethoxysilan, α -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 α -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, β -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 β -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldiethoxysilan, γ -Glycidoxypropylmethyldipropoxysilan,

γ -Glycidoxypropylmethyldibutoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldimethoxyethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylmethyldiphenoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylethyldimethoxysilan, γ -Glycidoxypropylethyldiethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylethyldipropoxysilan, γ -Glycidoxypropylvinylmethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylvinylmethoxyethoxysilan, γ -Glycidoxypropylphenyldimethoxysilan,
 γ -Glycidoxypropylphenyldiethoxysilan, Produkte und Hydrolyseprodukte daraus.

Diese Produkte können einzeln oder als Mischung von zwei oder mehreren verwendet werden.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Methyltrialkoxysilan, Dimethyldialkoxysilan, Glycidylalkoxypropyltrialkoxysilan und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan. Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel II sind Glycidylalkoxypropyltrimethoxysilan (GPTS), Methyltriethoxysilan (MTS) und/oder Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS).

Zur Einstellung der rheologischen Eigenschaften der Zusammensetzungen können gegebenenfalls Wasser sowie inerte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf einer beliebigen Stufe der Herstellung, insbesondere bei der Hydrolyse, zugesetzt werden. Vorzugsweise handelt es sich bei diesen Lösungsmitteln um bei Raumtemperatur flüssige Alkohole, die im übrigen auch bei der Hydrolyse der bevorzugt eingesetzten Alkoxide entstehen. Besonders bevorzugte Alkohole sind C_{1-8} Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol, i-Pentanol, n-Hexanol, n-Octanol. Ebenfalls bevorzugt sind C_{1-6} -Glykolether, insbesondere n-Butoxyethanol. Besonders geeignet als Lösungsmittel ist Isopropanol, Ethanol, Butanol und/oder Wasser.

Weiter können die Zusammensetzungen übliche Additive enthalten wie z.B. Farbstoffe, Verlaufmittel, UV-Stabilisatoren, IR-Stabilisatoren, Photoinitiatoren, Photosensibilisatoren (falls eine photochemische Härtung der Zusammensetzung beabsichtigt ist).

tigt ist) und/oder thermische Polymerisations-Katalysatoren. Verlaufmittel sind insbesondere solche auf Basis von polyethermodifizierten Polydimethylsiloxanen. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Zusammensetzungen Verlaufmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis 2 Gew.-% enthält.

Das Auftragen auf das mit der Kratzfestschicht (K) beschichtete Substrat (S) erfolgt durch Standard-Beschichtungsverfahren wie z.B. Tauchen, Fluten, Streichen, Bürsten, Rakeln, Walzen, Sprühen, Fallfilmauftrag, Spincoating und Schleudern.

Gegebenenfalls nach vorheriger Antrocknung bei Raumtemperatur wird eine Härtung des beschichteten Substrats durchgeführt. Vorzugsweise erfolgt die Härtung thermisch bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, insbesondere 70 bis 180°C und besonders bevorzugt 90 bis 150°C. Die Aushärtzeit sollte unter diesen Bedingungen 30 bis 200 Minuten, bevorzugt 45 bis 120 Minuten betragen. Die Schichtdicke der gehärteten Deckschicht sollte 0,05 bis 5 µm, bevorzugt 0,1 bis 3 µm betragen.

Im Fall der Anwesenheit ungesättigter Verbindungen und Photoinitiatoren kann die Härtung auch durch Bestrahlung erfolgen, an die sich gegebenenfalls eine thermische Nachhärtung anschließt.

Als besonders vorteilhaft hat sich ferner herausgestellt, wenn das Deckschicht-Beschichtungsmittel bei einer relativen Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 % aufgetragen wird.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Zu 246,3 g (1,0 Mol) Aluminium-tri-sec-butanolat wurden unter Rühren 354,5 g (3,0 Mol) n-Butoxyethanol zugetropft, wobei die Temperatur auf ca. 45°C anstieg. Nach dem Abkühlen muss die Aluminatlösung verschlossen aufbewahrt werden.

1239 g 0,1N HCl wurden vorgelegt. Unter Rühren wurden 123,9 g (1,92 Mol) Böhmit (Disperal Sol P3® der Firma Condea) zugegeben. Danach wurde 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zur Abtrennung fester Verunreinigungen durch einen Tiefenfilter filtriert.

787,8 g (3,33 Mol) GPTS (γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan) und 608,3 g TEOS (Tetraethoxysilan) (2,92 Mol) wurden gemischt und während 10 Minuten gerührt. Zu dieser Mischung wurden 214,6 g des Böhmitsols innerhalb von ca. 2 Minuten zugegeben. Wenige Minuten nach der Zugabe erwärmte sich das Sol auf ca. 28 bis 30°C und war auch nach ca. 20 Minuten klar. Die Mischung wurde anschließend ca. 2 Stunden bei 35°C gerührt und dann auf ca. 0°C abgekühlt.

Bei 0°C \pm 2°C wurden dann 600,8 g der wie vorstehend beschrieben hergestellten Al(OEtOBu)₃-Lösung in sec.-Butanol, enthaltend 1,0 Mol Al(OEtOBu)₃ zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 2 Stunden bei ca. 0°C gerührt und dann das restliche Böhmitsol ebenfalls bei 0°C \pm 2°C zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufwärmen der erhaltenen Reaktionsmischung auf Raumtemperatur ohne Temperierung in ca. 3 Stunden. Als Verlaufsmittel wurde Byk® 306 der Firma Byk zugegeben. Die Mischung wurde filtriert und der erhaltene Lack bei + 4°C gelagert.

Beispiel 2

GPTS und TEOS werden vorgelegt und gemischt. Unter Rühren gießt man langsam die zur halbstöchiometrischen Vorhydrolyse der Silane notwendige Menge an Böhmitdispersion (hergestellt analog Beispiel 1) zu. Anschließend wird das Reaktions-

gemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Lösung mit Hilfe eines Kryostats auf 0°C gekühlt. Über Tropftrichter wird anschließend Aluminiumtributoxyethanolat tropfenweise zugegeben. Nach Zugabe des Aluminates wird noch 1 Stunde bei 0°C gerührt. Danach wird der Rest der Böhmitdispersion unter Kryostatkühlung zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur werden die Cerdioxiddispersion und BYK® 306 als Verlaufsmittel zugefügt.

Ansatzmengen:

TEOS	62,50 g (0,3 Mol)
GPTS	263,34 g (1 Mol)
Böhmit	5,53 g
0,1 n Salzsäure	59,18 g
Cerdioxiddispersion (20 Gew.% in 2,5 Gew.%iger Essigsäure)	257,14 g
Böhmitdispersion zur halbstöchiometrischen Vorhydrolyse	41,38 g
Aluminiumtributoxyethanolat	113,57 g (0,3 Mol)

Beispiel 3 (Primer)

Die Herstellung der Primerlösung erfolgt durch Auflösen von 6 g Araldit PZ 3962 und 1,3 g Araldit PZ 3980 in 139,88 g Diacetonalkohol bei Raumtemperatur gemäß der Patentanmeldung PCT/EP01/03809.

Beispiel 4

203 g Methyltrimethoxysilan wurden vermisch mit 1,25 g Eisessig. 125,5 g Ludox[®] AS (ammoniumstabilisiertes kolloidales Silicasol der Firma DuPont, 40 % SiO₂ mit einem Siliceteilchendurchmesser von etwa 22 nm und einem pH-Wert von 9,2) wurden verdünnt mit 41,5 g entionisiertem Wasser, um den Gehalt an SiO₂ auf 30 Gew.-% einzustellen. Dieses Material wurde dem angesäuerten Methyltrimethoxysilan unter Rühren zugegeben. Die Lösung wurde weitere 16 bis 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend einem Lösungsmittelgemisch von Isopropanol/n-Butanol im Gewichtsverhältnis 1 : 1 zugesetzt. Schließlich wurden 32 g des UV-Absorbers 4-[γ -(Tri-(methoxy/ethoxy)silyl)propoxy]-2-hydroxybenzophenon zugegeben. Das Gemisch wurde zwei Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Die Zusammensetzung hatte einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% und enthielt 11 Gew.-% des UV-Absorbers, bezogen auf die Festbestandteile. Die Beschichtungszusammensetzung hatte eine Viskosität von etwa 5 cSt bei Raumtemperatur.

Zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion wurden vor der Applikation 0,2 Gew.-% Tetrabutylammoniumacetat homogen untergemischt.

Beispiel 5 (Primer)

3,0 Teile Polymethylmethacrylat (Elvacite[®] 2041 der Firma DuPont) wurde mit 15 Teilen Diacetonalkohol und 85 Teilen Propylenglykolmonomethylether gemischt und zwei Stunden lang bei 70°C bis zum vollständigen Lösen gerührt.

Beispiel 6

Dem nach Beispiel 4 hergestellten Beschichtungssol wurden 0,4 Gew.% eines Silicon-Verlaufsmittels sowie 0,3 Gew.-% eines Acrylatpolyols, nämlich Joncryl 587 (M_n 4300) der Firma S.C. Johnson Wax Company in Racine, Wisconsin untergerührt. Zur Beschleunigung der Polykondensationsreaktion wurden, wie in Beispiel 4 vor der Applikation, 0,2 Gew.-% Tetra-n-butylammoniumacetat homogen untergemischt.

Beispiel 7

Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS, 22,0 g MTS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol, 159,4 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %ige Salzsäure schnell hinzugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.-% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.-% Verlaufmittel BYK® 347 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

Beispiel 8

Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol 145,4 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %ige Salzsäure schnell hinzugetropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.-% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.-% Verlaufmittel BYK® 306 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste ohne Epoxidgruppe sind Wasserstoff, Alkyl, insbesondere C₁₋₄-Alkyl (wie z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C₂₋₄-Alkinyl wie z. B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl, insbesondere C₆₋₁₀-Aryl wie z. B. Phenyl und Naphthyl), wobei die soeben genannten Gruppen gegebenenfalls einen oder mehrere Substituenten wie z. B. Halogen und Alkoxy aufweisen können. Auch Methacryl- und Methacryloxypropylreste können in diesem Zusammenhang erwähnt werden.

Beispiele für nicht-hydrolysierbare Reste mit Epoxidgruppe sind insbesondere solche, die über eine Glycidyl- bzw. Glycidyoxygruppe verfügen.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Siliciumverbindungen (A) können z. B. den Seiten 8 und 9 der EP-A-195 493 entnommen werden, deren Offenbarung durch Bezugnahme in die vorliegende Anmeldung aufgenommen wird.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Siliciumverbindungen (A) sind diejenigen der allgemeinen Formel



in welcher die Reste R gleich oder verschieden sind (vorzugsweise identisch) und für eine hydrolysierbare Gruppe (vorzugsweise C₁₋₄-Alkoxy und besondere Methoxy und Ethoxy) stehen und R' einen Glycidyl- oder Glycidyoxy-(C₁₋₂₀)-alkylen-Rest darstellt, insbesondere β -Glycidyoxyethyl-, γ -Glycidyoxypropyl-, δ -Glycidyl-oxybutyl-, ϵ -Glycidyloxypentyl-, ω -Glycidyoxyhexyl-, ω -Glycidyoxyoctyl-, ω -Glycidyl-oxynonyl-, ω -Glycidyoxydecyl-, ω -Glycidyoxydodecyl- und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl)-ethyl.

Wegen seiner leichten Zugänglichkeit wird γ -Glycidyoxy-propyltrimethoxysilan (im

folgenden als GPTS abgekürzt) erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt.

Teilchenförmige Materialien (B)

Bei den teilchenförmigen Materialien (B) handelt es sich um ein Oxid, Oxidhydrat, Nitrid oder Carbid von Si, Al und B sowie von Übergangsmetallen, vorzugsweise Ti, Zr und Ce, mit einer Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm und deren Mischungen. Diese Materialien können in Form eines Pulvers eingesetzt werden, werden jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Bevorzugte teilchenförmige Materialien sind Böhmit, SiO_2 , CeO_2 , ZnO , In_2O_3 und TiO_2 . Besonders bevorzugt werden nanoskalige Böhmitteilchen. Die teilchenförmigen Materialien sind in Form von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt. Außerdem kann hierzu auf die unten angegebenen Herstellungsbeispiele verwiesen werden. Das Prinzip der Stabilisierung von nanoskaligem Titannitrid mittels Guanidinpropionsäure ist z. B. in der deutschen Patentanmeldung P-43 34 639.1 beschrieben.

Besonders bevorzugt wird Böhmit-Sol mit einem pH im Bereich von 2,5 bis 3,5, bevorzugt 2,8 bis 3,2 eingesetzt, der beispielsweise durch Suspendieren von Böhmitpulver in verdünnter HCl erhalten werden kann.

Die Variation der nanoskaligen Teilchen geht in der Regel mit einer Variation des Brechwerts der entsprechenden Materialien einher. So führt z. B. der Ersatz von Böhmitteilchen durch CeO_2 , ZrO_2 - bzw. TiO_2 -Teilchen zu Materialien mit höheren Brechwerten, wobei sich der Brechwert nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung additiv aus dem Volumen der hochbrechenden Komponente und der Matrix ergibt.

Als teilchenförmiges Material kann wie erwähnt Cerdioxid eingesetzt werden. Dieses weist vorzugsweise eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 50 nm und besonders bevorzugt 5 bis 20 nm auf. Dieses Material kann in Form eines

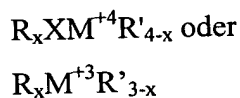
Pulvers eingesetzt werden, wird jedoch vorzugsweise in Form eines (insbesondere sauer stabilisierten) Sols verwendet. Teilchenförmiges Ceroxid ist in Form von Solen und von Pulvern im Handel erhältlich und die Herstellung von (sauer stabilisierten) Solen daraus ist ebenfalls im Stand der Technik bekannt.

In der Zusammensetzung für die Kratzfestschicht (K) wird Verbindung (B) vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt des Beschichtungsmittels für die Kratzfestschicht (K), eingesetzt.

Hydrolysierbare Verbindungen (C)

Neben den Siliciumverbindungen (A) werden zur Herstellung der Kratzfestschicht-Beschichtungszusammensetzung auch andere hydrolysierbare Verbindungen von Elementen aus der Gruppe Si, Ti, Zr, Al, B, Sn und V herangezogen und vorzugsweise mit der bzw. den Siliciumverbindung(en) (A) hydrolysiert.

Bei der Verbindung (C) handelt es sich um eine Verbindung von Si, Ti, Zr, B, Sn und V der allgemeinen Formel



wobei M a) Si^{+4} , Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , oder b) Al^{+3} , B^{+3} oder $(VO)^{+3}$ darstellt, R einen hydrolysierbaren Rest darstellt, R' einen nicht hydrolysierbaren Rest darstellt und x im Fall vierwertiger Metallatome M (Fall a)) 1 bis 4 und im Fall dreiwertiger Metallatome M (Fall b)) 1 bis 3 sein kann. Falls mehrere Reste R und/oder R' in einer Verbindung (C) anwesend sind, dann können diese jeweils gleich oder verschieden sein. Bevorzugt ist x größer als 1. D. h., die Verbindung (C) weist mindestens einen, bevorzugt mehrere hydrolysierbare Reste auf.

Beispiele für die hydrolysierbaren Reste sind Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere

Beispiel 9

Zu einer Mischung aus 200,0 g TEOS, 22,0 g GPTS in 130,0 g 2-Propanol wurde eine Mischung aus 130,0 g 2-Propanol 156,8 g destilliertes Wasser und 2,8 g 37 %ige Salzsäure schnell hinzuge tropft. Es tritt eine exotherme Reaktion auf, die durch Erwärmen auf 30 bis 40°C unterstützt wird. Dann wird das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt und 1,5 Stunden gerührt. Das erhaltene Beschichtungssol wird bei + 4°C kühl gelagert. Vor der Anwendung wird dieses Konzentrat auf 1 Gew.-% Feststoffgehalt mit Isopropanol verdünnt und 1,0 Gew.% Verlaufmittel BYK 347 (bezogen auf den Feststoffgehalt) hinzugegeben.

Herstellung der Kratzfestbeschichtungssysteme

Mit den erhaltenen Beschichtungsmitteln wurden Teststücke wie folgt hergestellt:

Platten aus Polycarbonat auf Basis Bisphenol A ($T_g = 147^\circ\text{C}$, M_w 27500) mit den Maßen 105 x 150 x 4 mm wurden mit Isopropanol gereinigt und gegebenenfalls durch Fluten mit einer Primerlösung geprimert.

Die Primerlösung wird angetrocknet und im Fall des Primers (Beispiel 3) anschließend zusätzlich einer halbstündigen Temperaturbehandlung bei 130°C unterzogen.

Anschließend wurden die geprimerten Polycarbonatplatten mit dem Kratzfest-Beschichtungsmittel (Beispiel 1, 2, 4) geflutet. Beim Kratzfestbeschichtungsmittel des Beispiels 6 entfällt die Primerung. Die Abluftzeit zur Staubtrocknung betrug 30 Minuten bei 23°C und 63 % relative Luftfeuchte. Die staubtrockenen Platten wurden in einem Ofen bei 130°C und 30 bis 60 Minuten lang erwärmt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zur Verbesserung der Haftung und des Verlauf der Deckschicht-Beschichtungsmittel wird danach eine Oberflächenaktivierung der ausgehärteten Kratzfestschicht durch Beflammung, Corona-Behandlung bzw. Plasma-Behandlung durchgeführt.

Danach erfolgte das Aufbringen der Deckschicht-Beschichtungsmittel (Beispiel 7, 8, 9) ebenfalls durch Fluten. Der nasse Film wurde 30 Minuten bei 23°C und 63 % relativer Luftfeuchte abgelüftet und die Platten anschließend 120 Minuten bei 130°C erhitzt.

Die beschichteten Platten wurden nach erfolgter Aushärtung zwei Tage bei Raumtemperatur gelagert und dann den folgenden definierten Prüfungen unterzogen.

Die Eigenschaften der mit diesen Lacken erhaltenen Überzüge wurden wie folgt bestimmt:

- Gitterschnittprüfung: EN ISO 2409:1994
- Taber-Abraser-Test: Verschleißprüfung DIN 52 347; (1000 Cyklen, CS10F, 500 g) .

Die Beurteilungsergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 dargestellt.

In den Tabellen sind die Verschleiß- (Taber-Werte) und Haftungseigenschaften (Gitterschnitt-Test) der hergestellten Schichtsysteme dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Schichtsysteme erheblich bessere Verschleiß- und Haftungseigenschaften aufweisen, als solche ohne Aktivierung.

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Primer P	Kratzfestlack K	Decklack D	Aktivierung	Oberflächenspannung mN/m	Benetzung	GT	Taber 1000 Zyklen
10	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 8	ohne	36	Löcher	n.b.	n.b.
11	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 8	1* Beflammung Durchlauf 3 m/min	55	gut	0/0	2,2
12	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 8	1* Beflammung Durchlauf 3 m/min	66	gut	0/0	2,5
13	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 7	ohne	34	Löcher	n.b.	n.b.
14	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 7	Corona 1000 W	48	gut	0/0	4,1
15	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 7	Corona 1500 W	56	gut	0/0	4,7
16	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 7	2* Corona 1500 W	> 56	sehr gut	0/0	3,4
17	Beispiel 3	Beispiel 1	Beispiel 8	ohne	24	viele Löcher und Krater	n.b.	n.b.
18	Beispiel 3	Beispiel 1	Beispiel 8	Corona 1000 W	48	gut	0/0	4,1
19	Beispiel 3	Beispiel 1	Beispiel 8	Corona 1500 W	56	gut	0/0	2,2
20	Beispiel 3	Beispiel 1	Beispiel 8	2* Corona 1500 W	> 56	sehr gut	0/0	2,3
21	ohne	Beispiel 6	Beispiel 8	ohne	26	keine, perlt ab	n.b.	n.b.
22	ohne	Beispiel 6	Beispiel 8	Corona Durchlauf	48	gut	0/0	7,6
23	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 8	ohne	24	viele Löcher und Krater	n.b.	n.b.
24	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 8	Corona Durchlauf	48	gut	0/0	4,8
25	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 8	ohne	24	große Löcher	n.b.	n.b.
26	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 8	1 x Beflammung Durchlauf 3 m/min	64	gut	0/0	8,0
27	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 8	2 x Beflammung Durchlauf 3 m/min	56	gut	0/0	3,4
28	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 9	ohne	33,7	Krater und Löcher	n.b.	n.b.
29	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 9	1* Beflammung Durchlauf 6 m/min	48	gut	0/0	2,3
30	Beispiel 3	Beispiel 2	Beispiel 9	2* Beflammung Durchlauf 6 m/min	56	gut	0/0	1,4
31	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 9	ohne	27	schlecht, perlt ab	n.b.	n.b.
32	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 9	1 x Beflammung Durchlauf 6 m/min	48	sehr gut	0/0	2,6
33	Beispiel 5	Beispiel 4	Beispiel 9	2 x Beflammung Durchlauf 6 m/min	56	sehr gut	0/0	2,2

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Kratzfestplatte	Decklack D	Aktivierung	Obereflächenspannung mN/m	Benetzung	GT	Taber 1000 Zyklen
34	Lexan Margard MR5E	Beispiel 9	ohne	27	schlecht, perlt ab	n.b.	n.b.
35	Lexan Margard MR5E	Beispiel 9	1 x Beflammung Durchlauf 6 m/min	48	sehr gut	0/0	7,9
36	Lexan Margard MR5E	Beispiel 9	2 x Beflammung Durchlauf 6 m/min	56	sehr gut	0/0	4
37	Lexan Margard MR5E	Beispiel 8	ohne	24	viele Löcher und Krater	n.b.	n.b.
38	Lexan Margard MR5E	Beispiel 8	Corona Durchlauf	48	gut	0/0	7,5

Lexan Margard MR5E ist ein transparentes, UV-beständiges und abriebfestes Material für plane Verglasungen der General Electric Plastics GmbH, Rüsselheim. Die Platte hat eine zweifach vergütete Oberfläche.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems enthaltend ein Substrat (S),
eine Kratzfestschicht (K) und eine Deckschicht (D), gekennzeichnet durch
- 5
- (a) Aufbringen eines Beschichtungsmittels auf ein Substrat (S), wobei das
Beschichtungsmittel ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes
Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans umfasst und zumin-
dest teilweises Aushärten desselben unter Ausbildung einer Kratzfest-
schicht (K);
- 10
- (b) Oberflächenbehandeln der Kratzfestschicht (K) durch Beflammen,
Coronabehandlung und/oder Plasmaaktivierung und anschließendes
- 15
- (c) Aufbringen eines lösungsmittelhaltigen Beschichtungsmittels auf
Basis eines Silans auf die oberflächenbehandelte Kratzfestschicht (K)
und Aushärten derselben unter Ausbildung einer Deckschicht (D).
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschich-
tungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von
- 20
- Methylsilan ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschich-
tungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren her-
gestelltes Polykondensat aus im wesentlichen 10 bis 70 Gew.% Kieselzol und
- 25
- 30 bis 90 Gew.% eines teilweise kondensierten Organoalkoxysilans in einem
wässrig/organischen Lösungsmittelgemisch umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestelltes Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silan, das an einem nicht hydrolysierbaren Substituenten eine Epoxidgruppe aufweist und gegebenenfalls Teilchen sowie einen Härtungskatalysator ausgewählt aus Lewis-Basen und Alkoholaten von Titan, Zirkon oder Aluminium umfasst.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem Silylacrylat ist.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) Methacryloxypropyltrimethoxysilan und AlO(OH)-Nanopartikel umfasst.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) ein Polykondensat auf Basis von mindestens einem multifunktionellen cyclischen Organosiloxan ist.
- 20
8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung nach vollständiger Aushärtung der Kratzfestschicht (K) erfolgt.
- 25
9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Beflammungs-, Corona- und/oder Plasmaanlage erfolgt.
- 30
10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Adhäsionsenergie der Kratzfestschicht (K) nach der Oberflächenbehandlung $> 70 \text{ mJ/m}^2$, insbesondere $> 80 \text{ mJ/m}^2$, beträgt.

11. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Beflammungsdurchlaufanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, insbesondere 2 bis 10 m/min, erfolgt.
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Coronadurchlaufanlage bei einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1 bis 20 m/min, insbesondere 2 bis 10 m/min und/oder einer Leistung von 500 bis 4000 W, insbesondere 1500 bis 3500 W, erfolgt.
13. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberflächenbehandlung in einer Plasmakammer bei 1 bis 10^{-2} mbar und einer Leistung von 200 bis 4000 Watt in Gegenwart eines Prozessgases erfolgt.
14. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (S) aus Kunststoff, insbesondere einem Kunststoff auf Basis von Polycarbonat, besteht.
15. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestschicht (K) in einer Dicke von 0,5 bis 30 μm ausgebildet wird.
16. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Deckschicht (D) in einer Dicke von 0,1 bis 3,0 μm ausgebildet wird.

17. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen Substrat (S) und Kratzfestschicht (K) eine Primerschicht (P) ausgebildet wird.
- 5 18. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Kratzfestschicht (K) nach dem Auftragen bei einer Temperatur $> 20^{\circ}\text{C}$, insbesondere 110 bis 130°C , thermisch und/oder strahlentrocknet wird.
- 10 19. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Kratzfestschicht (K) Verlaufsmittel in einer Menge von $0,03$ bis $1,0$ Gew.%, insbesondere $0,05$ bis $0,5$ Gew.% enthält.
- 15 20. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) ein Polykondensat auf Basis mindestens eines Silans umfaßt und/oder nanoskalige anorganische Feststoffteilchen enthält, welche polymersierbare und/oder polykondensierbare Oberflächengruppen aufweisen.
- 20 21. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die ausgehärtete Deckschicht (D) im Taber-Abrasionstest nach 1000 Cyklen eine Eintrübung von $< 10\%$, insbesondere $< 5\%$, aufweist.
- 25 22. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) Wasser und/oder Alkohol als Lösungsmittel enthält.

23. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) erhältlich ist, indem man

- 5 (a) eine oder mehrere Verbindungen der allgemeinen Formel I



10 worin M ein Element oder eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Al, B, VO, In und Zn ist, R' einen hydrolysierbaren Rest darstellt und m eine ganze Zahl von 2 bis 4 ist, allein oder gemeinsam mit

- 15 (b) einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel II



20 worin die Reste R' und R gleich oder verschieden sind, R' wie oben definiert ist, R eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit einem oder mehreren Halogengruppen, eine Epoxygruppe, eine Glycidyl oxygruppe eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe eine Methacryloxygruppe oder eine Cyanogruppe darstellt und a und b unabhängig voneinander die Werte 1 bis 3 annehmen, wobei die Summe von a und b gleich vier ist,

25 in Gegenwart von mindestens 0,6 Mol Wasser, bezogen auf 1 Mol hydrolysierbare Reste R', hydrolysiert.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung der Formel II in einer Menge von weniger als 0,7 Mol, insbesondere weniger als 0,5 Mol, bezogen auf 1 Mol der Verbindung der Formel I, eingesetzt wird.
- 5 25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel I ein Tetraalkoxysilan, insbesondere Tetraethoxysilan (TEOS) eingesetzt wird.
- 10 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass als Verbindung der Formel II Glycidylxypropyltrialkoxysilan (GPTS), Methyltrialkoxysilan (MTS) oder Methacryloxypropyltrialkoxysilan (MPTS) eingesetzt wird.
- 15 27. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt des applikationsfertigen Beschichtungsmittels für die Deckschicht (D) 0,2 bis 10 %, insbesondere 0,5 bis 5,0 Gew.%, beträgt.
- 20 28. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) Verlaufsmittel in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.% , bezogen auf den Feststoffgehalt, enthält.
- 25 29. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) eine Viskosität von 1 bis 200 mPas, insbesondere 1 bis 10 mPas, aufweist.
30. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel für die Deckschicht (D) bei einer rela-

tiven Feuchtigkeit von 50 bis 75 %, insbesondere 55 bis 70 % aufgetragen wird.

- 5 31. Schichtsystem, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche
1 bis 30.

Verfahren zur Herstellung eines Kratzfest-Schichtsystems

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Schichtsystems enthaltend ein Substrat (S), eine Kratzfestschicht (K) und eine Deckschicht (D) sowie nach dem Verfahren hergestellte Schichtsysteme.